

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-062470

(43)Date of publication of application : 07.03.1995

(51)Int.Cl.

C22C 1/09

(21)Application number : 05-230798

(71)Applicant : NICHIAS CORP
NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 25.08.1993

(72)Inventor : OGAWA JUNICHI
WADASAKO MITSUYUKI
SHINPO MITSUO
OHASHI TAKAYUKI**(54) PRODUCTION OF COMPOSITE REINFORCING MATERIAL FOR PRODUCING FUNCTIONALLY GRADIENT METAL-BASED COMPOSITE MATERIAL****(57)Abstract:**

PURPOSE: To easily produce a composite reinforcing material contg. a fine particle-shaped reinforcing material disposed with a gradient and used for producing a functionally gradient metal-based composite material with a fine particle-shaped reinforcing material.

CONSTITUTION: Heat resistant inorg. fibers are dispersed in water contg. an inorg. binder and they are dehydrated, compacted, dried and fired. A suspension or soln. of a fine particle-shaped reinforcing material or its precursor is absorbed in the resulting porous compact of fibers, the dispersive medium or solvent is evaporated from a specified region in the surface of the compact to carry out drying and then the compact is fired.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3439241

[Date of registration] 13.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-62470

(43)公開日 平成7年(1995)3月7日

(51)Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 2 C 1/09

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-230798

(22)出願日 平成5年(1993)8月25日

(71)出願人 000110804

ニチアス株式会社

東京都港区芝大門1丁目1番26号

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 小川 純一

横浜市鶴見区大黒町1-70

(72)発明者 和田迫 三志

横浜市鶴見区大黒町1-70

(72)発明者 真保 満雄

横浜市鶴見区大黒町1-70

(74)代理人 弁理士 板井 一雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 傾斜機能金属基複合材料製造用複合強化材の製造法

(57)【要約】

【構成】 無機質結合剤を含有する水中に耐熱性無機繊維を分散させ、その脱水成形物を乾燥、焼成する。得られた多孔質繊維成形体に、微粒子状強化材またはその前駆物質の懸濁液もしくは溶液を吸収させ、その後、その表面の特定の領域から分散媒または溶媒を蒸発させて乾燥し、次いで焼成する。

【効果】 微粒子状強化材を用いて傾斜機能金属基複合材料を製造するための、微粒子状強化材が傾斜配置された複合強化材を容易に製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機質結合剤を含有する水中に耐熱性無機繊維を分散させてスラリー状にし、これを型内脱水成形し、得られた成形物を乾燥後焼成し、得られた多孔質繊維成形体を微粒子状強化材またはその前駆物質の懸濁液もしくは溶液に浸漬し、該浸漬処理後の繊維成形体を、その表面の特定の領域から分散媒または溶媒を蒸発させて乾燥し、次いで焼成することを特徴とする、傾斜機能金属基複合材料製造用複合強化材の製造法。

【請求項2】 無機質結合剤を含有する水中に耐熱性無機繊維を分散させてスラリー状にし、これを型内脱水成形し、得られた成形物を乾燥後焼成し、得られた多孔質繊維成形体にその表面の特定の領域から微粒子状強化材またはその前駆物質の懸濁液もしくは溶液を吸収させ、処理後の繊維成形体を上記特定の領域から分散媒または溶媒を蒸発させて乾燥し、次いで焼成することを特徴とする、傾斜機能金属基複合材料製造用複合強化材の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属を基材とする傾斜機能複合材料の製造に使われる複合強化材（いわゆるブリフォーム）を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】鋼やアルミニウム合金に炭素繊維、セラミック繊維等の耐熱性無機質繊維を埋設して補強した繊維強化金属は、その素材金属が通常示す物性をはるかに上回る高物性・高機能を有することが多いから、航空機や自動車など、軽量で高物性の素材を求める分野で注目され、実用化されつつある。繊維質材料以外のもの、たとえば炭化ケイ素ウイスカ、窒化ケイ素ウイスカ、チタン酸カリウムウイスカ等のウイスカやアルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、窒化ケイ素等の耐熱性無機質微粒子を金属中に埋設してその金属の物性や化学的性質を改良する試みも多数実施されており、これら補強もしくは改質に有効な配合材料を2種以上組み合わせて使用すれば、一層高性能の複合材料が得られることが多い。

【0003】さらに、上述のような複合材料の製造技術を基盤として近年開発された新しい材料に、傾斜機能金属基複合材料がある。これは、金属を基材とする複合材料を製造するに当たり、繊維、ウイスカ、無機質微粒子等を、それらの体積分率を一定の規則性の下に連続的に変化させながら複合材料中に不均一に配合したものである。複数の材料の長所を活用できるという異種材料積層物の長を有し、しかも、組成が急変する界面が存在しないことにより積層物のように熱応力破壊を起こす恐れがない。

【0004】傾斜機能金属基複合材料を製造する方法は既に多数提案されている。しかしながら、無機質微粒子や事実上粉体であるウイスカを金属製品の特定の領

域から別の領域へ（たとえば板材であれば一方の表面から他方の表面へ）、体積分率を連続的に変化させながら配合することは、きわめて困難であった。すなわち、従来、均一配合を行う場合においては無機質微粒子やウイスカからまず多孔質成形物を製造し、その気孔部分に溶融金属を圧入することにより強化された金属基複合材料を得る方法が一般的であったが、この方法を傾斜機能複合材料の製造に採用するためには、該複合材料の設計に応じて無機質微粒子やウイスカの体積分率を連続的に変化させた多孔質成形物（以下、体積分率傾斜性複合強化材という）を製造しなければならないという解決困難な課題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、無機質微粒子やウイスカ等、微粒子状の強化材料を用いて傾斜機能金属基複合材料を製造するための、体積分率傾斜性複合強化材を容易に製造する方法を提供しようとするものである。

【0006】

20 【課題を解決するための手段】上記目的を達成することに成功した本発明の傾斜機能金属基複合材料製造用複合強化材の製造法は、無機質結合剤を含有する水中に耐熱性無機繊維を分散させてスラリー状にし、これを型内脱水成形し、得られた成形物を乾燥後焼成し、得られた多孔質繊維成形体を微粒子状強化材またはその前駆物質の懸濁液もしくは溶液に浸漬し、該浸漬処理後の繊維成形体を、その表面の特定の領域から分散媒または溶媒を蒸発させて乾燥し、次いで焼成することを特徴とする製造法；

30 【0007】および、無機質結合剤を含有する水中に耐熱性無機繊維を分散させてスラリー状にし、これを型内脱水成形し、得られた成形物を乾燥後焼成し、得られた多孔質繊維成形体にその表面の特定の領域から微粒子状強化材またはその前駆物質の懸濁液もしくは溶液を吸収させ、処理後の繊維成形体を上記特定の領域から分散媒または溶媒を蒸発させて乾燥し、次いで焼成することを特徴とする製造法；である。

40 【0008】以下、これらの製造法について詳述する。最初に多孔質繊維成形体を製造するための耐熱性繊維としては、各種セラミック繊維、たとえばアルミナ繊維、ジルコニア繊維、アルミノシリケート繊維等を使用することができる。中でも好ましいのは、アルミナ含有率が約85重量%以上、特に好ましくは約95重量%以上の、いわゆる高アルミナ多結晶質繊維である。

50 【0009】セラミック繊維はまた、その長さが好ましくは約1mm以下の、微細化された短繊維であることが望ましい。断熱材等に使用される通常の短繊維状セラミック繊維は繊維長が数mm〜50mm程度のものであるから、本発明の繊維質成形体にはこれを成形用原料スラリー調製工程において強撚拌するなどの手段により微細化する

ことが望ましい。ただし、繊維長があまりに小さいものが多いと成形性が悪化するので、約10μm以下のものは約30重量%を超えないことが望ましい。

【0010】微粒子状強化材としては、なんらかの形で金属の改質や物性向上に有効なものであればなんでも使用することができる。その代表的なものを以下に列挙する。

ウイスカ：炭化ケイ素ウイスカ、窒化ケイ素ウイスカ、チタン酸カリウムウイスカ、ホウ酸アルミニウムウイスカ（組成：9Al₂O₃・2B₂O₃）等

微粒子状の金属酸化物もしくはセラミックス：アルミナ、ジルコニア、チタニア、炭化ケイ素、窒化ケイ素等
微粒子状金属：ニッケル、チタン、銅、亜鉛、マグネシウム等

これらの強化材は、水に懸濁させて用いる。

【0011】微粒子状強化材の前駆物質として使用可能なものの具体例としては次のようなものがある。

金属塩：マグネシウム、カルシウム、リチウム、チタン、ジルコニウム等の金属の無機酸塩もしくは有機酸塩。水溶液を用いる。乾燥後、焼成されると、金属酸化物を生成する。

金属アルコキシドその他の有機金属化合物：チタン、ジルコニウム、ケイ素、アルミニウム等のアルコキシド。有機溶剤溶液の形で使用する。大気中の水分で加水分解され、その後、乾燥、焼成されると、金属酸化物を生じる。

有機ケイ素化合物の重合体：主鎖にSi-C結合を有するもの等。有機溶剤溶液の形で用いる。乾燥後、焼成されると、炭化ケイ素を生じる。

上述の微粒子状強化材およびその前駆物質は、それらを単独で用いるだけでなく、併用してもよい。

【0012】成形工程においては、まずシリカゾル等の無機質結合剤を含有する水の中に耐熱性無機繊維を分散させてスラリー状にし、これを脱水成形用の型に供給して所望の形状に成形する。得られた脱水成形物は、その形状を崩さないよう注意して乾燥し、さらに焼成して結合剤を硬化させることにより、多孔質構造と全体形状を安定化する。

【0013】得られた空隙率の高い無機繊維成形体に、次いで微粒子状強化材を傾斜配置で固定する。その方法は別して二つある。第一の方法においては、まず微粒子状強化材またはその前駆物質の懸濁液もしくは溶液に多孔質繊維成形体を浸漬する。上記浸漬処理液が繊維成形体中の微細空隙中に十分浸透したならば、繊維成形体を引き上げて乾燥するが、そのとき、繊維成形体の表面の特定の領域だけに熱風を吹き付け、他の領域は任意の手段で覆うことにより、特定の領域だけから浸漬処理液の分散媒または溶媒を蒸発させる。それにより、繊維成形体に吸収された微粒子状強化材またはその前駆物質は分散媒または溶媒と共に熱風吹き付け面方向に移動し、

分散媒や溶媒が蒸発すると熱風吹き付け面の近傍に残される。その結果、乾燥終了後は、熱風吹き付け面に近いほど微粒子状強化材またはその前駆物質の分布密度が高い傾斜配置をとることになる。この後、焼成を行うと、微粒子状強化材の前駆物質を用いた場合もそれが微粒子状強化材に変わり、耐熱性無機繊維が実質的に均一に分布した耐熱性無機繊維からなる多孔質成形体に微粒子状強化材が傾斜配置で固定された複合強化材が得られる。

【0014】第二の方法においては、多孔質繊維成形体にその表面の特定の領域から、塗布、噴霧、局部的浸漬等の方法により、微粒子状強化材またはその前駆物質の懸濁液もしくは溶液を吸収させる。吸収された液が繊維成形体全体に浸透するまで処理を行う必要はない。その後、熱風を吹き付けて繊維成形体を乾燥するが、そのとき、微粒子状強化材懸濁液等の吸収面となった特定の領域だけから分散媒または溶媒が蒸発するように、成形体表面を部分的に被覆する。これにより、繊維成形体に吸収された微粒子状強化材またはその前駆物質は分散媒または溶媒と共に熱風吹き付け面方向に移動し、乾燥終了後は、上記第一の方法の場合と同様に、熱風吹き付け面に近いほど微粒子状強化材またはその前駆物質の分布密度が高い傾斜配置をとる。その後、焼成を行うと、耐熱性無機繊維が実質的に均一に分布した耐熱性無機繊維からなる多孔質成形体に微粒子状強化材が傾斜配置で固定された複合強化材が得られる。

【0015】いずれの方法による場合も、微粒子状強化材またはその前駆物質の含浸条件と乾燥条件を選ぶことにより、製品における微粒子状強化材の傾斜配置の態様を変えることができる。製品における微粒子状強化材の好ましい分布態様は、耐熱性無機繊維の成形形状と共に、その複合強化材を用いて製造しようとする傾斜機能金属基複合材料の設計に基づき決定される。

【0016】傾斜機能金属基複合材料の製造に有用な複合強化材であるためには、微粒子状強化材が傾斜性分布をしているだけでなく、 casting時に溶融金属が圧入される気孔が適度に存在することが必要である。したがって、上述の製造法により複合強化材を製造するに当たっては、耐熱性繊維成形体の成形条件と微粒子状強化材（またはその前駆物質）の含浸条件を、製品における耐熱性繊維の体積分率が約5～30%、微粒子状強化材の体積分率が最も高い領域でも約30～50%になるように、且つ最も高密度の領域においても残存気孔が少なくとも約50容積%存在するように、選ぶことが望ましい。

【0017】本発明の製造法により得られた複合強化材を casting用金型内に配置し、高圧を加えて castingを行うと、複合強化材中の気孔部分に溶湯が圧入されて、金属中に複合強化材構成材料が埋設された状態の複合材料が形成される。この複合材料においては、埋設された複合強化材の上記構造上の特徴に基づき、微粒子状強化材の体積分率が特定領域から別の領域に向かって連続的に変化

し、それにより傾斜機能が示される。

【0018】

【実施例】

実施例1

アルミナ短繊維（平均繊維長80 μ m、Al₂O₃含有率95重量%）を該アルミナ繊維に対して5重量%のシリカゾルと共に水に投入し、混合槽中で高速攪拌して均一に分散させる。得られたアルミナ短繊維スラリーを、底部が脱水濾過面である円筒状成型型に供給し、底部濾板の下面から吸引、脱水して、円板状成形物を得る。脱水成

形終了後、成形物を型から外し、熱風で乾燥してから1200℃で1時間焼成した。

【0019】得られた円板状のアルミナ短繊維成形体（直径100mm、厚さ30mm、嵩密度0.243g/cm³、繊維体積分率7%）の円形表面の一方に、ジルコニアゾ*

分割片No.	全強化材(容積%)	ジルコニア(容積%)
1	12	5
2	8	1
3	7	0
4	7	0
5	7	0

【0022】次に、この複合強化材を用いて傾斜機能アルミニウム合金基複合材料を製造した。まず複合強化材を800℃に予熱し、ジルコニアの体積分率が高い面を下にして300℃の金型内に配置、固定した。次いでアルミニウム合金AC8Aの溶湯（750℃）を注入し、プランジャーにより溶湯を1000kgf/cm²に加圧して複合強化材の気孔部分に溶湯を圧入した。冷却して溶湯を凝固させたのち、形成された鑄造物を金型から取り出し、熱処理（T6）を行なった。

【0023】得られた傾斜機能アルミニウム合金基複合材料を中心軸線に沿って切断し、中心軸線上の8点においてビッカース硬度を測定した。結果は下記のとおりであって、ジルコニアの体積分率が高い領域ほど、高い硬度を示した（注：測定点1から測定点6の方向に、ジルコニアの体積分率が減少する。測定点7および8は、複合強化材で補強されていないアルミニウム合金だけの領域である。）。

【0024】

測定点	ビッカース硬度	40
1	165	
2	150	
3	145	
4	140	
5	140	
6	140	
7	130	
8	130	

【0025】実施例2

実施例1の場合と同様にして製造した円板状アルミナ繊

*ルを、ZrO₂として15g塗布して吸収させた。その後、熱風をジルコニアゾル塗布面だけに吹き付けて乾燥し（その間、他の表面は板材を密着させておいた）、さらに800℃で1時間焼成した。得られた複合強化材は、嵩密度が0.300g/cm³、全強化材（アルミナ繊維とジルコニア）の平均体積分率が8%であった。

【0020】この複合強化材を上記熱風による乾燥促進面に平行な面に沿って切断して5等分し、各切断片について、全強化材およびジルコニアの体積分率を測定した。その結果は表1のとおりであって、複合強化材中でジルコニアが傾斜性分布をしていることが確認された（分割片1が熱風による乾燥促進面側端部、分割片5がその反対側端部。以下の各例においても同じ）。

【0021】

維成形体の円形表面の一方にポリカルボシラン（主鎖にSi-C結合を有する有機ケイ素重合体）のキシレン溶液を、SiCとして12g塗布して吸収させた（塗布液はその塗布面から約2mmの内部まで吸収された）。その後、熱風をポリカルボシラン溶液塗布面だけに吹き付けて乾燥し、さらに、600℃で1時間焼成した。

【0026】得られた複合強化材は、嵩密度0.300g/cm³、全強化材（ポリカルボシランが焼成されて生じたSiCとアルミナ繊維）の平均体積分率が8.5%であった。この複合強化材を上記製造工程における乾燥促進面に平行な面に沿って切断して5等分し、各切断片について全強化材の体積分率およびSiCの体積分率を測定した。その結果は下記のとおりであって、SiCが製品中で傾斜性分布をしていることが確認された。

【0027】

分割片No.	全強化材(容積%)	SiC(容積%)
1	14	7
2	7	0
3	7	0
4	7	0
5	7	0

【0028】次に、上記複合強化材を用い、実施例1の場合と同様にして傾斜機能アルミニウム合金基複合材料を製造した。得られた傾斜機能アルミニウム合金基複合材料を中心軸線に沿って切断し、中心軸線上の8点においてビッカース硬度を測定した。その結果は下記のとおりであって、SiCの体積分率が高い領域ほど高い硬度を示した（注：測定点1から測定点6の方向に、SiCの体積分率が減少する。測定点7および8は、複合強化

7

材で補強されていないアルミニウム合金だけの領域である。)

【0029】

測定点	ピッカース硬度
1	185
2	150
3	145
4	140
5	140
6	140
7	130
8	130

【0030】実施例3

実施例1の場合と同様にして円板状アルミナ繊維成形体を製造し、その厚さ方向に1/3の部分を、ニッケル粉末(粒径45 μ m以下)の水中懸濁液(アルミナゾル1%を含有)に浸漬してニッケル粉末とアルミナゾルを吸収させた。その後、ニッケル粉末とアルミナゾルが吸収された面に熱風を吹き付けて乾燥し、さらに、600℃で1時間焼成した。

【0031】得られた複合強化材は、高密度0.275g/cm³、全強化材(アルミナ繊維、ニッケル粉末、およびアルミナ)の平均体積分率が8%であった。この複合強化材を上記製造工程における乾燥促進面に平行な面に沿って切断して5等分し、各切断片について全強化材の体積分率およびニッケルの体積分率を測定した。その結果は下記のとおりであって、ニッケルが製品中で傾斜性分布をしていることが確認された。

【0032】

分割片No.	全強化材(容積%)	ニッケル(容積%)
1	12	5
2	7	0
3	7	0
4	7	0
5	7	0

【0033】次に、上記複合強化材を用い、実施例1の場合と同様にして傾斜機能アルミニウム合金基複合材料*

8

*を製造した。得られた傾斜機能アルミニウム合金基複合材料を中心軸線に沿って切断し、中心軸線上の8点においてピッカース硬度を測定した。その結果は下記のとおりであって、ニッケルの体積分率が高い領域ほど高い硬度を示した(注:測定点1から測定点6の方向に、ニッケルの体積分率が減少する。測定点7および8は、複合強化材で補強されていないアルミニウム合金だけの領域である。)

【0034】

10

測定点	ピッカース硬度
1	170
2	150
3	145
4	140
5	140
6	140
7	130
8	130

【0035】

20 【発明の効果】上述のように、本発明によれば、微粒子状強化材を用いて傾斜機能金属基複合材料を製造するための、微粒子状強化材が傾斜配置された複合強化材を容易に製造することが可能になる。

フロントページの続き

(72)発明者 大橋 孝行
横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内